

10,03

Фазовый переход второго рода в орторомбическом кристалле SnS под давлением

© Ф.М. Гашимзаде¹, Д.А. Гусейнова¹, З.А. Джахангирли^{1,2}, Б.Г. Мехтиев¹

¹ Институт физики НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан

² Азербайджанский технический университет,
Баку, Азербайджан

E-mail: cahanzakir@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 22 июля 2014 г.)

Теоретически показано существование фазового перехода второго рода в кристалле SnS с орторомбической решеткой. Расчет проведен в рамках теории функционала плотности в базисе плоских волн с использованием пакета программ ABINIT. Обнаружено резкое изменение объемного модуля упругости кристалла при всестороннем сжатии вблизи давления $P = 16$ ГПа. Поскольку объем кристалла изменяется непрерывно с давлением, то мы имеем дело с фазовым переходом второго рода. Показано, что этот фазовый переход связан со смягчением частоты низкочастотной полносимметричной межслоевой моды. Фазовый переход является переходом типа смещения, при этом симметрия кристалла изменяется от простой орторомбической к базоцентрированной орторомбической ($P_{cmn}(D_{2h}^{16}) \rightarrow C_{mcm}(D_{2h}^{17})$).

1. Введение

В последние годы усилия технологов направлены на создание фотовольтаических приборов из нетоксичных материалов, не требующих дорогостоящей технологии. Полупроводниковые соединения группы A^4B^6 оказались весьма подходящими в этом смысле материалами. В частности SnS используется в качестве поглощающих слоев в тонкопленочных преобразователях солнечной энергии [1–4], фотопроводников [5], полупроводниковых датчиков [6] и микробатарей [7]. Современная микроэлектроника основывается на использовании тонких пленок, выращенных на различных подложках. Различие в постоянных решетки пленки и подложки приводит к появлению напряжений, благодаря которым изменяются свойства вещества пленки. Таким образом, исследование влияния деформаций на структуру и физические свойства соединений A^4B^6 представляет практический интерес.

Следует отметить, что фазовые переходы в кристаллах SnS и SnSe наблюдались при высоких температурах в работах [8,9] и под давлением в кристалле SnS [10]. В работах [8,9] было показано, что высокотемпературная фаза кристаллов SnS и SnSe является базоцентрированной орторомбической с пространственной группой $C_{mcm}(D_{2h}^{17})$. В работе [10] обнаруженный при давлении 18 ГПа фазовый переход приписывался переходу в моноклинную фазу. В настоящей работе мы исследуем природу фазового перехода в кристалле SnS при всестороннем сжатии.

2. Структура кристалла

SnS принадлежит к группе слоистых полупроводниковых соединений A^4B^6 . Кристаллическая структура

каждого слоя состоит из 4-х атомных плоскостей в последовательности Sn–S–S–Sn. Элементарная ячейка кристалла содержит 2 слоя, связанных пространственной инверсией. Внутри слоев атомные связи между атомами Sn и S имеют преимущественно ковалентный характер, в то время как межслоевые связи являются, по-видимому, ван-дер-ваальсовыми. Как металлы, так и халькогены занимают в структуре позиции (4c): $\pm(x, 1/4, z)$, $\pm(1/2 - x, 1/4, 1/2 + z)$. Структурные параметры при атмосферном давлении и комнатной температуре следующие: $a = 4.334 \text{ \AA}$, $b = 3.987 \text{ \AA}$, $c = 10.181 \text{ \AA}$, $x_{\text{Sn}} = 0.1198$, $z_{\text{Sn}} = 0.1194$, $x_{\text{S}} = 0.4793$, $z_{\text{S}} = 0.8508$ [11]. Пространственная группа симметрии: $P_{nma}(D_{2h}^{16})$.

3. Метод расчета

Все расчеты выполнены с помощью пакета программ ABINIT [12]. Равновесные значения параметров определены путем минимизации полной энергии. При этом равновесные положения атомов внутри элементарной ячейки кристалла определялись минимизацией сил Гелманна–Фейнмана, действующих на атомы. Процедура минимизации проводилась до тех пор, пока не достигалось значение модуля сил меньше чем 10^{-7} Hartree/Bohr. Динамическая матрица и фононные частоты рассчитывались на однородной сетке в k -пространстве с помощью $4 \times 4 \times 4$ разбиения Монкхорста–Пака со сдвигом (0.5, 0.5, 0.5) [13]. Межатомные силовые постоянные находились фурье-преобразованием с помощью программы ANADDB из пакета программ ABINIT. В расчетах использовались сохраняющие норму псевдопотенциалы Хартвигсен–Гоэдеккер–Хаттера [14] и базис из плоских волн с кинетической энергией до 80 Ry.

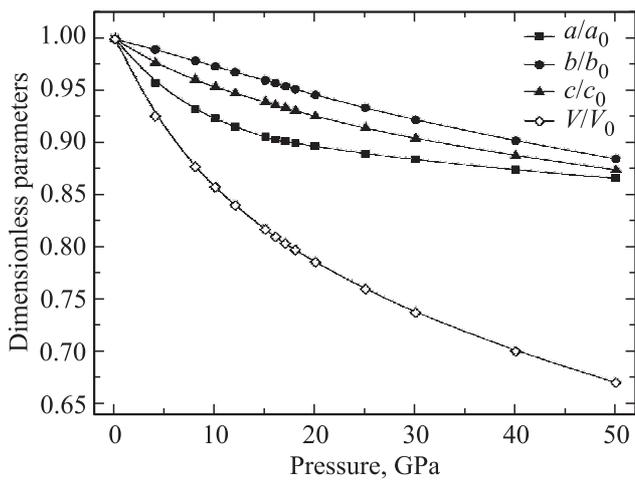


Рис. 1. Рассчитанные зависимости параметров решетки и объема элементарной ячейки кристалла SnS от гидростатического давления.

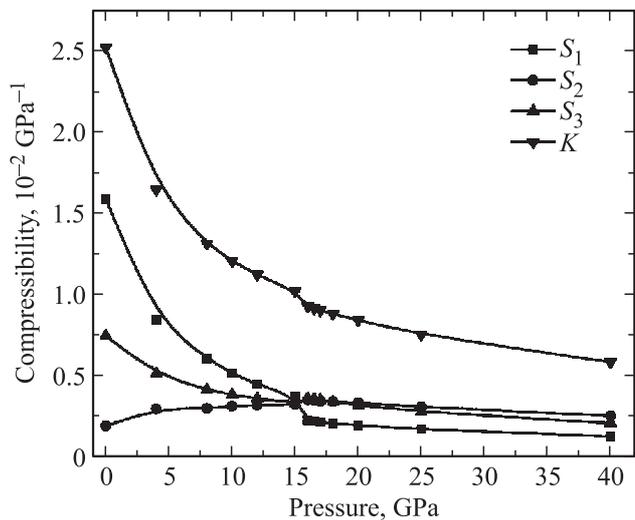


Рис. 2. Зависимости линейных и объемных сжимаемостей кристалла SnS от гидростатического давления.

На рис. 1 приведена рассчитанная зависимость параметров решетки и приведенного объема элементарной ячейки кристалла SnS от давления. Расчеты показывают, что объем изменяется непрерывно с ростом давления. Напротив, линейные и объемная сжимаемости, полученные из рассчитанных при каждом значении давления компонент тензора упругой податливости, испытывают скачок вблизи давления 16 ГПа, что и продемонстрировано на рис. 2. Непрерывное изменение объема и разрыв в изменении объемного модуля упругости характерны для фазового перехода второго рода Ландау [15]. Рассчитанные зависимости упругих постоянных от давления показаны на рис. 3, на котором видны характерные разрывы вблизи 16 ГПа. Изменения, происходящие в структуре кристалла при фазовом переходе, наглядно проявляются в зависимостях внутренних структурных

параметров от давления (рис. 4). Из рис. 4 видно, что структурный параметр x_{Sn} стремится к нулю, x_S стремится к 0.5 в точке фазового перехода. В результате оба типа атомов занимают позиции $(4c) : \pm(0, 1/4z)$, характерные для пространственной группы $C_{mc}(D_{2h}^{17})$ [9].

Наши расчеты фононного спектра SnS от давления показали, что вблизи точки фазового перехода происходит смягчение низкочастотного полносимметричного фона Ag (рис. 5), что позволяет идентифицировать фазовый переход типа смещения. Авторы [16] не смогли обнаружить фазовый переход при исследованиях параметров структуры кристалла SnS под давлением, поскольку не анализировали поведения второй производной полной энергии как функции внешнего параметра — давления. С другой стороны, авторы работы [10] фактически обнаружили указанный здесь фазовый переход (вблизи давления 18 ГПа), однако неверно интерпрети-

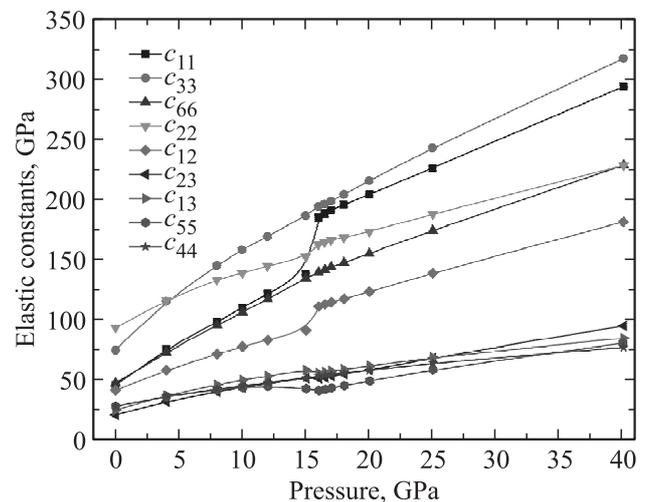


Рис. 3. Рассчитанные зависимости упругих постоянных кристалла SnS от гидростатического давления.

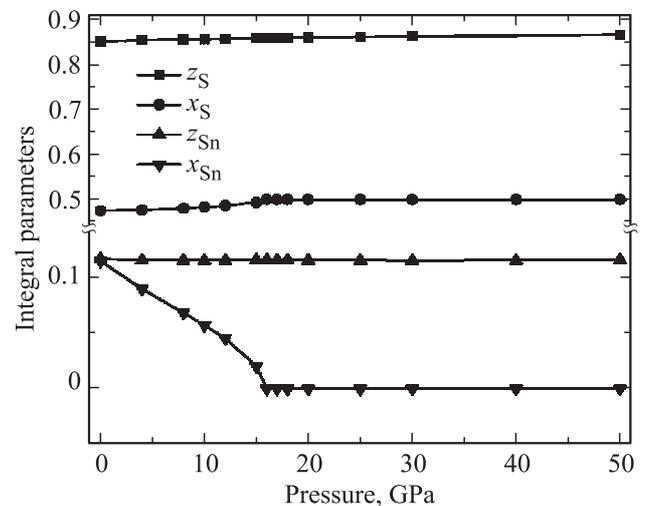


Рис. 4. Зависимость внутренних структурных параметров от гидростатического давления.

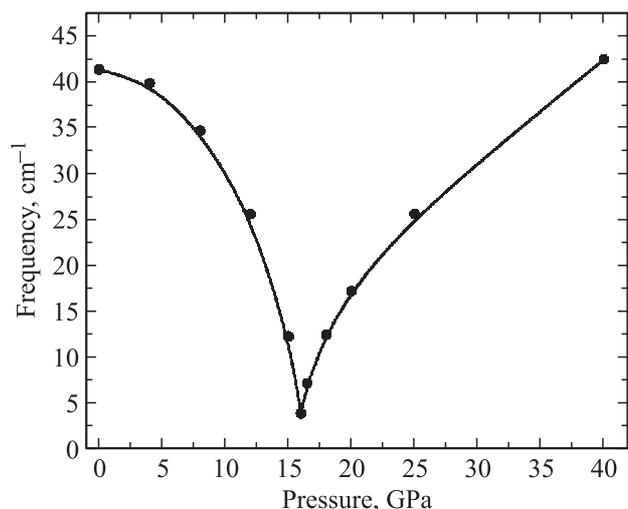


Рис. 5. Зависимость низкочастотной полносимметричной фоновой моды Ag от гидростатического давления.

рвали его как переход в моноклинную фазу. Действительно, если преобразовать трансляционные векторы орторомбической решетки в базисные вектора моноклинной решетки, получим параметры $a_m = 10.945 \text{ \AA}$, $b_m = 3.835 \text{ \AA}$, $c_m = 7.511 \text{ \AA}$, $\beta = 110.73$, близкие к приведенным в работе [17]. В теоретической работе [18] авторы делают вывод о наличии фазового перехода вблизи давления 4.5 GPa, что, однако, не подтверждается ни экспериментальными работами, ни нашими расчетами. Результат работы [17] чересчур привязан к выводу вышеупомянутой экспериментальной работы о фазовом переходе в моноклинную фазу, поэтому вызывает сомнения.

4. Заключение

В данной работе исследован колебательный спектр кристалла SnS в рамках теории функционала плотности в приближении локальной плотности. Определены относительное изменение объема с давлением, зависимости от давления объемного модуля сжимаемости, упругих модулей и внутренних параметров кристалла SnS. Установлено существование фазового перехода второго рода ($P_{nma}(D_{2h}^{16}) \rightarrow C_{mcm}(D_{2h}^{16})$) вблизи давления 16 GPa. Этот структурный фазовый переход второго рода является переходом типа смещения и индуцируется смягчением низкочастотной полносимметричной межслоевой сдвиговой моды Ag.

Список литературы

- [1] K.T. Ramakrishna Reddy, N. Koteswara Reddy, R.W. Miles. Solar Energy Mater. Solar Cells **90**, 3041 (2006).
- [2] M. Gunasekaran, M. Ichimura. Solar Energy Mater. Solar Cells **91**, 774 (2007).

- [3] D. Avellaneda, G. Delgado, M.T.S. Nair, P.K. Nair. Thin Solid Films **515**, 5771 (2007).
- [4] M. Sharon, K. Basavaswaran. Solar Cells **25**, 97 (1988).
- [5] J.B. Johnson, H. Jones, B.S. Latham, J.D. Parker, R.D. Engelken, C. Barber. Semicond. Sci. Technol. **14**, 501 (1999).
- [6] T. Jiang, G.A. Ozin, A. Verma, R.L. Bedard. J. Mater. Chem. **8**, 1649 (1998).
- [7] G. Valiukonis, D.A. Guseinova, G. Krivaite, A. Silica. Phys. Status Solidi B **135**, 299 (1986).
- [8] H. Wiedemeier, F.J. Csillag. Z. Kristallogr. **149**, 17 (1979).
- [9] H.G. v. Schnering, H. Wiedemeier. Z. Kristallogr. **156**, 143 (1981).
- [10] L. Ehm, K. Knorr, P. Dera, A. Krimmel, P. Bouvier, M. Mezouar. J. Phys.: Cond. Matter. **16**, 3545 (2004).
- [11] H. Wiedemeier, H.G. v. Schnering. Z. Kristallogr. **148**, 295 (1978).
- [12] X. Gonze, B. Amadon, P.M. Anglade, J.M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, J.W. Zwanziger. Comp. Phys. Comm. **180**, 2582 (2009).
- [13] H. Monkhorst, J. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [14] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter. Phys. Rev. B **58**, 3641 (1998).
- [15] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Ч. 1. Физматлит, М. (2005). 616 с.
- [16] T. Chattopadhyay, A. Werner, H.G. v. Schnering, J. Pannetier. Rev. Phys. Appl. **19**, 807 (1984).
- [17] M. Rajagopalan, G. Kalpana, V. Priyamvatha. Bull. Mater. Sci. **29**, 25 (2006).
- [18] S. Alptekin, M. Durandurdu. Solid State Commun. **150**, 870 (2010).